

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-119529

(43)Date of publication of application : 18.05.1993

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

(21)Application number : 03-284281 (71)Applicant : MINOLTA CAMERA CO LTD

(22)Date of filing : 30.10.1991 (72)Inventor : TAKAMA MASAOKI
YOSHIDA HIDETOSHI
MACHIDA JUNJI

(54) TONER FOR ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve dispersibility of a colorant (pigment) in toner fine particles produced by emulsifying dispersion method by using a grafted resin for at least part of a binder resin for the toner.

CONSTITUTION: In the process of producing a toner by emulsifying dispersion method, a binder resin and colorant (pigment) are first dissolved or dispersed in a nonwater org. solvent to prepare a resin soln. containing the colorant. By using a grafted resin for at least part of the binder resin, dispersibility of pigment in the soln. is significantly improved and a uniform dispersion state of pigment in the soln. is relatively easily and stably maintained for a long time. In this case, since the uniform and stable dispersion state of the pigment in the resin soln. containing the colorant can be formed, the pigment can be uniformly dispersed in toner fine particles by forming an emulsion by emulsifying and dispersing the resin soln. containing the colorant in a water-base dispersion liquid and then removing the water-insoluble org. solvent.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-119529

(43)公開日 平成5年(1993)5月18日

| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|--------|--------------|----------------|
| G 0 3 G 9/087 | | | G 0 3 G 9/08 | 3 8 1 3 2 1 |

審査請求 未請求 請求項の数1(全 7 頁)

| | | | |
|----------|------------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願平3-284281 | (71)出願人 | 000006079 ミノルタカメラ株式会社 大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪国際ビル |
| (22)出願日 | 平成3年(1991)10月30日 | (72)発明者 | 高間 正彰 大阪府東区安土町2丁目30番地 大阪国際ビル ミノルタカメラ株式会社内 |
| | | (72)発明者 | 吉田 英稔 大阪府東区安土町2丁目30番地 大阪国際ビル ミノルタカメラ株式会社内 |
| | | (72)発明者 | 町田 純二 大阪府東区安土町2丁目30番地 大阪国際ビル ミノルタカメラ株式会社内 |
| | | (74)代理人 | 弁理士 八田 幹雄 (外2名) |

(54)【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

(57)【要約】

【目的】 乳化分散法によって得られる静電荷像現像用トナーにおける着色剤(顔料)の分散性を向上させる。

【構成】 乳化分散法によって製造されるトナーにおいて、結着樹脂として少なくともその一部にグラフト樹脂を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 乳化分散法によって製造されるトナーにおいて、結着樹脂として少なくともその一部にグラフト樹脂を用いたことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、静電荷像現像用トナーに関するものである。詳しく述べると本発明は、トナー微粒子中における顔料の分散性が向上してなる静電荷像現像用トナーに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 樹脂微粒子を製造する方法の一つとして乳化分散法が知られている。この方法は、樹脂を非水溶性有機溶媒に溶解させて得た樹脂溶液を、水性分散液中に乳化分散させてエマルジョンを形成し、攪拌を続けながらこのエマルジョンに熱を加えて、有機溶媒を蒸発除去することにより樹脂微粒子を得るものである。この乳化分散法によれば、工程が単純化され比較的簡単な操作で平均粒径1～10 μ m程度のポリマー微粒子を得ることができ、懸濁重合法などに比べ生産効率が向上すると同時にコストダウンもできる。また粉砕法や懸濁重合法などに比べて、使用可能な樹脂の種類も多い。

【0003】 従って、このような乳化分散法を応用し、樹脂溶液中に着色剤、荷電制御剤、磁性粉等のトナー成分を配合すれば、電子写真方式における複写機、プリンター領域における高速化、高画質化、カラー化といったニーズに対応した静電荷像現像用トナーを比較的容易にかつ安価に得ることができるといったことが期待される。

【0004】 しかしながら、このような乳化分散法により静電荷像現像用トナーのような着色樹脂微粒子を得ようとする場合、着色剤（顔料）の分散性が問題となってくる。顔料は粒径が非常に小さいので凝集力が強い。このため樹脂溶液中に顔料を分散させるためには多大なエネルギーが必要で、一般的には、顔料を添加後、樹脂溶液をボールミルやサンドグライNDERなどを用いて長時間攪拌することにより行なわれる。しかし、上記のような方法で顔料を樹脂溶液中に分散させても再凝集を起し、得られるトナー微粒子において顔料が均一に分散していないものとなる虞れがある。トナー微粒子において着色剤が均一に分散されていないと、トナーの帯電特性の低下、画像濃度の低下などといった問題が生じてくる。

【0005】 このような着色剤の分散の乱れは乳化分散法に特有の問題である。即ち、トナー微粒子を混練粉砕法によって製造する場合には、着色剤は混練機内での高圧力等によって十分均一な分散状態となるのであるが、乳化造粒法はその製法上樹脂を非水溶性有機溶媒に溶解させて得た樹脂溶液を水性分散液中に乳化分散させて形成したエマルジョン内において着色剤が均一に分散して

いることが必要とされている。従って、乳化造粒法ではエマルジョン内で均一に着色剤が分散することが要求されているため、上述のような着色剤の均一分散が問題となるが、混練法ではこのような問題は生じないのである。

【0006】 さらに特開昭63-25664号公報においては、乳化分散法によりトナー微粒子を製造するに際して、ジクロロメタンという極性溶媒を用い長時間攪拌を行なってポリマー溶液中に顔料を分散させているが、このような極性溶媒を用いても顔料の分散性を十分に改善することはできないものであった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明は改良された静電荷像現像用トナーを提供することを目的とするものである。本発明はまた、乳化分散法により製造されるトナーにおいて、トナー微粒子中に着色剤が均一分散配合されてなる静電荷像現像用トナーを提供することを目的とするものである。本発明はまた、乳化分散法を応用することで簡単な工程により生産効率よく、低コストで製造され得る着色剤の分散性の良好な静電荷像現像用トナーを提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決しようとするための手段】 上記諸目的は、乳化分散法によって製造されるトナーにおいて、結着樹脂として少なくともその一部にグラフト樹脂を用いたことを特徴とする静電荷像現像用トナーにより達成される。

【0009】

【作用】 乳化分散法によってトナーを製造する場合、まず非水溶性有機溶媒に結着樹脂および着色剤（顔料）を溶解ないし分散させて着色剤含有樹脂溶液を調製するが、この際結着樹脂として少なくともその一部にグラフト樹脂を用いると、該溶液における顔料の分散性が飛躍的に向上し、比較的容易にかつ長時間安定して顔料が該溶液中において均一分散した状態を保持することが見出された。その詳細な機構は明らかではないが、恐らくは溶液中に存在するグラフト樹脂の立体効果によって顔料の凝集が阻害されているものではないかと考えられる。このように、着色剤含有樹脂溶液において、顔料の均一かつ安定した分散状態が形成されるために、この着色剤含有樹脂溶液を水系分散液に乳化分散させてエマルジョンを形成し、その後前記非水溶性有機溶媒を除去することで製造される本発明に係わる静電荷像現像用トナーにおいては、顔料がトナー微粒子中に均一分散されたものとなる。

【0010】 以下、本発明を実施態様に基づきより詳細に説明する。本発明の静電荷像現像用トナーは、乳化分散法によって得られたものであり、その平均粒径が2～15 μ m程度、より好ましくは4～10 μ m程度のものであって、トナー微粒子中において顔料が均一分散さ

れたものである。このため、該トナーは、安定した帯電特性を有しており、また電子写真の現像に用いられた際において均一な画像濃度を提供できるものである。

【0011】本発明の静電荷像現像用トナーに含有される結着樹脂としては、少なくともその一部にグラフト樹脂が用いられる。グラフト樹脂としては、使用される非水溶性有機溶媒に溶解可能でかつ水に不溶かあるいは水にほとんど溶解しないものであれば特に限定されず、連鎖移動法、重合体開始剤法、放射線グラフト法、機械的方法などの公知のいかなる方法によってグラフト鎖を形成されたものであってもよいが、主鎖に対する枝鎖のモル比（枝鎖／主鎖）が5／95以上であることが好ましい。これは主鎖に対する枝鎖のモル比が5／95未満で枝鎖の割合が比較的少ないグラフト樹脂であると、上記したような樹脂溶液における顔料の分散性の向上効果が十分なものとならない虞れがあるためである。本発明において用いられ得るグラフト樹脂として具体的には、例えば、ポリエステル系、ポリスチレン系、ポリ（メタ）アクリル酸エステル系、スチレンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体系、スチレンー（メタ）アクリロニトリル共重合体系、エポキシ系あるいはポリブタジエン系などのポリマーを主鎖として、これにスチレン、*m*-メチルスチレンなどのスチレン系モノマー、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリロニトリルなどの（メタ）アクリル系モノマー、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチルなどの（メタ）アクリル酸エステル系モノマー、塩化ビニル、酢酸ビニルなどのビニルエステル系モノマー等の各種モノマーを1種または2種以上組合せてグラフト重合し、これらのホモポリマー、ランダムコポリマーあるいはブロックコポリマーからなる枝鎖を形成したものなどがあるが、もちろんこれらに何ら限定されるわけではない。これらのグラフト樹脂は単独であるいは2種以上組合せて用いられる。

【0012】さらにこのようなグラフト樹脂は、ガラス転移点（ T_g ）が50～70℃、その分子量として数平均分子量（ M_n ）が1000～50000、好ましくは3000～20000、 M_n と重量平均分子量（ M_w ）との比で表わされる分子量分布（ M_w/M_n ）が2～60であることが望ましい。 T_g が50℃未満では得られるトナーの耐熱性が低下し、一方70℃を越えると得られるトナーの定着性が低下する。また M_n が1000未満では得られるトナーにおいて高温オフセットが発生しやすくなり、一方50000を越えるものであると逆に低温オフセットが発生しやすくなる。さらに M_w/M_n が2未満であると得られるトナーにおいて非オフセット領域が狭いものとなる虞れがあり、一方60を越えるものであると低温オフセットが発生しやすいためである。なお、オイル塗布定着用トナーとする場合には、 M_w/M_n は2～5とすることがさらに望ましく、またオイル

レス定着用トナーとする場合には、 M_w/M_n は20～50とすることがさらに望ましい。

【0013】本発明の静電荷像現像用トナーにおいて、結着樹脂成分として上記のごときグラフト樹脂は少なくともその一部に含まれていればよく、このグラフト樹脂と組合せて、従来のトナーにおいて結着樹脂として用いられるスチレン系樹脂、（メタ）アクリル系樹脂、スチレンー（メタ）アクリル系共重合体樹脂、オレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、カーボネート樹脂、ポリエーテル、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリスルホン、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、尿素樹脂などのような公知の各種の樹脂を1種または2種以上を用いることが可能である。

【0014】なお、グラフト樹脂以外のこれらの樹脂も、前記グラフト樹脂のところでも述べたものと同様なガラス転移点（ T_g ）、数平均分子量（ M_n ）、分子量分布（ M_w/M_n ）を有することが望まれる。

【0015】本発明の静電荷像現像用トナーにおいて、前記したように結着樹脂成分として上記のごときグラフト樹脂は少なくともその一部に含まれていればよいが、好ましくは、全結着樹脂成分の10重量%以上、より好ましくは30重量%以上含まれていることが望まれる。すなわちグラフト樹脂が全結着樹脂成分の10重量%未満しか含まれていないと、トナー微粒子における顔料の均一な分散性が得られない虞れがあるためである。

【0016】本発明の静電荷像現像用トナーに含まれる着色剤としては、以下に示されるような有機ないしは無機の各種、各色の顔料が使用可能である。すなわち、黒色顔料としては、カーボンブラック、酸化銅、二酸化マンガ、アニリン・ブラック、活性炭、非磁性フェライト、磁性フェライト、マグネタイトなどがある。黄色顔料としては、黄鉛、亜鉛黄、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、ミネラルファストイエロー、ニッケルチタンイエロー、ネーブルイエロー、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、ハンザイエロー10G、ベンジジンイエローG、ベンジジンイエローGR、キノリンイエローレーキ、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキなどがある。橙色顔料としては、赤色黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ピラゾロンオレンジ、バルカンオレンジ、インダスレンブリリアントオレンジRK、ベンジジンオレンジG、インダスレンブリリアントオレンジGKなどがある。赤色顔料としては、ベンガラ、カドミウムレッド、鉛丹、硫化水銀、カドミウム、パーマネントレッド4R、リソールレッド、ピラゾロンレッド、ウオッチングレッド、カルシウム塩、レーキレッドC、レーキレッドD、ブリリアントカーミン6B、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、アリザリンレーキ、ブリリアントカーミン3Bなどがある。紫色顔料としては、マンガ紫、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキなどがある。青色顔

料としては、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー部分塩素化物、ファーストスカイブルー、インダストリアルブルーBCなどがある。緑色顔料としては、クロムグリーン、酸化クロム、ピグメントグリーンB、マイカライトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーンGなどがある。白色顔料としては、亜鉛華、酸化チタン、アンチモン白、硫化亜鉛などがある。体質顔料としては、バライト粉、炭酸バリウム、クレー、シリカ、ホワイターカーボン、タルク、アルミナホワイトなどがある。

【0017】これらの着色剤は、単独であるいは複数組合せて用いることができるが、通常上記結着樹脂成分100重量部に対して、1～20重量部、より好ましくは2～15重量部使用することが望ましい。すなわち、20重量部より多いとトナーの定着性が低下し、一方、1重量部より少ないと所望の画像濃度が得られない虞れがあるためである。

【0018】本発明の静電荷像現像用トナー中には、上記したような結着樹脂および顔料以外にも、例えば、荷電制御剤、磁性粉、オフセット防止剤、染料などの成分を必要に応じて配合することができる。

【0019】荷電制御剤としては、摩擦帯電により正または負の荷電を与え得るものであれば、特に限定されず有機あるいは無機の各種のものが用いられ得る。正荷電制御剤としては、例えば、ニグロシンベースEX（オリエント化学工業（株）製）、第4級アンモニウム塩P-51（オリエント化学工業（株）製）、ニグロシンボンtronN-01（オリエント化学工業（株）製）、スーダンチーフシュバルツBB（ソルベントブラック3：Color Index 26150）、フェットシュバルツHBN（C. I. NO. 26150）、プリリアントスピリッツシュバルツTN（ファルベン・ファブリッケン・バイヤ社製）、ザボンシュバルツX（ファルベルケ・ヘキスト社製）、さらにアルコキシ化アミン、アルキルアミド、モリブデン酸キレート顔料などが挙げられ、また、負荷電制御剤としては、例えば、オイルブラック（Color Index 26150）、オイルブラックBY（オリエント化学工業（株）製）、ボンtronS-22（オリエント化学工業（株）製）、サリチル酸金属錯体E-81（オリエント化学工業（株）製）、チオインジゴ系顔料、銅フタロシアニンのスルホニルアミン誘導体、スピロンブラックTRH（保土谷化学工業（株）製）、ボンtronS-34（オリエント化学工業（株）製）、ニグロシンSO（オリエント化学工業（株）製）、セレスシュバルツ（R）G（ファルベン・ファブリッケン・バイヤ社製）、クロモーゲンシュバルツETOO（C. I. NO. 14645）、アゾオイルブラック（R）（ナショナル・アニリン社製）などが挙げられる。

【0020】また磁性粉としては、マグネタイト、γ-Fe₂O₃、ヘマタイト、あるいは各種フェライト等がある。また塩基性、酸性、分散、直接染料などの各種染料としては、ニグロシン、メチレンブルー、ローズベンガル、キノリンイエロー、ウルトラマリンブルーなどがある。さらにトナーの定着性向上のために用いられるオフセット防止剤としては、各種ワックス、特に低分子量ポリプロピレン、ポリエチレン、あるいは、酸化型のポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン系ワックスなどがある。

【0021】本発明の静電荷像現像用トナーは、上記したようなトナー成分、すなわち、少なくともその一部がグラフト樹脂からなる結着樹脂および顔料（ならびに必要に応じて添加され得る荷電制御剤、磁性粉、染料、オフセット防止剤など）を、非水溶性有機溶媒中に溶解ないし分散させ、得られた着色剤含有樹脂溶液を、水性分散液中に乳化分散させてO/W型エマルジョンを形成し、その後該エマルジョンの液滴中より前記非水溶性有機溶媒を除去することにより製造される。

【0022】本発明の静電荷像現像用トナーを製造するにおいて用いられる溶媒としては、水に不溶かあるいは難溶で、用いられる上記のごとき結着樹脂を溶解するものであればいずれでもよいが、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、塩化メチレン、ジクロロメタン、トリクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、四塩化炭素、クロロホルム、ジエチルエーテル、メチルエチルケトン、酢酸エチルなどが挙げられる。これらの非水溶性有機溶媒は、単独であるいは2種以上組合せて用いられ得る。

【0023】非水溶性有機溶媒に顔料を分散させるには、ボールミル、サンドグライNDER、超音波ホモジナイザーなどの一般的な装置を用いることができる。なお、非水溶性有機溶媒に顔料を分散させる工程は、通常、非水溶性有機溶媒に前記したような少なくともその一部にグラフト樹脂を含有する結着樹脂を溶解させると同時に行なわれるか、あるいは非水溶性有機溶媒に前記結着樹脂を溶解させた後に行なわれる。

【0024】この着色剤含有樹脂溶液における固形分濃度は、この着色剤含有樹脂溶液を水性分散液中に乳化分散させてなるO/W型エマルジョンを加熱して液滴中より非水溶性有機溶媒を除去する際に、液滴が容易に微粒子へと凝固できるように設定する必要があり、特にこのポリマー溶液中のポリマー成分の濃度は、5～50重量%、より好ましくは10～40重量%程度とされる。

【0025】このように調製された着色剤含有樹脂溶液は次いで、水性分散液中に乳化分散されO/W型エマルジョンを形成する。具体的には、ホモミキサーなどの攪拌装置を用いて、着色剤含有樹脂溶液と水性分散液との混合系を十分に攪拌する。なお、この攪拌時間としては、10分以上が好ましい。攪拌時間が短すぎるとシャープな粒径分布が得られないためである。エマルジョン

における着色剤含有樹脂溶液の各液滴の粒径は、最終的に得られるトナー微粒子の大きさを直接左右するものとなるので、得ようとするトナー微粒子の大きさに応じた液滴を形成しかつその粒径分布を十分制御する必要がある。

【0026】またO/W型エマルジョンを調製するに際しての着色剤含有樹脂溶液の体積(V_o)と水性分散液の体積(V_w)との比は、 $V_o/V_w \leq 1$ で、より好ましくは $0.3 \leq V_o/V_w \leq 0.7$ の範囲にあることが望ましい。すなわち、 $V_o/V_w > 1$ であると、安定な

【0027】O/W型エマルジョンを形成するために用いられる水性分散液としては、基本的には水が用いられ得るが、エマルジョンを破壊しない程度の水溶性有機溶媒を含んでいても構わない。例えば、水、水/メタノール混液(重量比50/50~100/0)、水/エタノール混液(重量比50/50~100/0)、水/アセトン混液(50/50~100/0)、水/メチルエチルケトン混液(重量比(70/30~100/0))などが使用可能である。

【0028】また、このようなO/W型エマルジョンを形成するに際して、必要に応じて分散安定剤や分散安定補助剤を添加することも可能である。分散安定剤は水性分散液中で親水性コロイドを有するもので、特にゼラチン、アラビアゴム、寒天、セルローズ誘導体(例えばヒドロキシメチルセルローズ、ヒドロキシエチルセルローズ、ヒドロキシプロピルセルローズ等)、合成高分子(ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリ

アクリルアミド、ポリアクリル酸塩、ポリメタクリル酸*

*塩等)が挙げられる。また分散安定補助剤としては通常界面活性剤が用いられ、サポニンなどの天然界面活性剤、アルキレンオキサイド系、グリセリン系、グリシドール系などのノニオン系界面活性剤、カルボン酸、スルホン酸、磷酸、硫酸エステル基、磷酸エステル基等の酸性基を含むアニオン系界面活性剤などが挙げられる。とくに分散安定剤と分散安定補助剤との組合せで好ましいのは、セルローズ誘導体(メチルセルローズ系誘導体)とアニオン系界面活性剤(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム)またはポリビニルアルコールとアニオン系界面活性剤である。

【0029】上記のようにしてO/W型エマルジョンを形成した後、系全体を徐々に昇温し、液滴中の非水溶性有機溶媒を完全に除去し、トナー微粒子を形成する。あるいはまた、O/W型エマルジョンを乾燥雰囲気中に噴霧し、液滴中の非水溶性有機溶媒を完全に除去してトナー微粒子を形成し合せて水系分散剤を蒸発除去することも可能である。O/W型エマルジョンが噴霧される乾燥雰囲気としては、空気、窒素、炭酸ガス、燃焼ガス等を20℃から250℃に加熱した気体、特に使用される最高沸点溶媒の沸点以上の温度に加熱された各種気流が一般に用いられる。このようにしてトナー微粒子を形成後、必要に応じてさらに洗浄、乾燥および分級等を工程を経ることにより、本発明に係わる静電荷像現像用トナーをシャープな粒径分布をもって得ることができる。

【0030】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。

【0031】実施例1

【表1】

| 成 分 | 重量部 |
|---|-----|
| ポリエステル樹脂 (グラフトなし、軟化点123℃、Tg 65℃ AV 23、OHV 40) | 80 |
| ポリエステル-スチレン-アクリル樹脂 (グラフト樹脂) (ポリエステル主鎖にポリ(スチレン/アクリル)鎖 をグラフトさせたもの ポリエステル/ポリ(スチレン/アクリル)=95/5(モル比)、 軟化点90℃、Tg 61℃、Mn=5400、Mw/Mn=5.8) | 20 |
| フタロシアニン顔料(平均粒径0.1μm) | 5 |

上記材料を溶媒としての塩化メチレン500重量部中へ添加し、超音波ホモジナイザー(出力400μA)を用いて10分間処理し上記材料を溶媒中へ溶解・分散させ

た。この超音波処理後の液状混合系を目視し、顔料の分散状況を下記に示す4段階の基準により評価した。結果を表2に示す。なお、得られた液状混合物を着色剤含有

樹脂溶液Iとする。一方、ヒドロキシプロピルメチルセルロース（信越化学社製、メトロゾ65SH-50）1重量部およびドデシル硫酸ナトリウム1重量部を水100重量部に溶解し、これを分散液Iとした。分散液I 100重量部をホモミキサー（特殊機化工業社製）を用いて毎分3000回転で攪拌しながら、上記着色剤含有樹脂溶液I 50重量部を滴下した。滴下終了後さらに10分間同回転数で攪拌し、その後液温を40℃に保ち、スリーワンモーターで毎分500回転でゆっくり攪拌しながら、液中乾燥法により液滴中より塩化メチレンを蒸発除去した。塩化メチレンが完全に除去された後、得られた着色微粒子を洗浄、乾燥分級して体積平均粒径11μmの着色微粒子Iを得た。得られた着色微粒子Iをトナーとして用いて、後述するような方法により画像濃度評価を行なった。結果を表2に示す。

【0032】実施例2

ポリエステル樹脂を使用せず、グラフト樹脂の使用量を100重量部とする以外は実施例1と同様にして液状混合物を調製し、これを着色剤含有樹脂溶液IIとした。この着色剤含有樹脂溶液IIにおける顔料の分散状況を実施例1と同様にして評価した。結果を表2に示す。さらに着色剤含有樹脂溶液Iに代えて上記着色剤含有樹脂溶液IIを用いる以外は実施例1と同様にして、体積平均粒径11μmの着色微粒子を得、これを着色微粒子IIとした。得られた着色微粒子IIをトナーとして用いて、実施例1と同様に画像濃度評価を行なった。結果を表2に示す。

【0033】実施例3

溶媒としての塩化メチレンに代えて塩化メチレン/トルエン混液（重量比2/8）を用いる以外は実施例1と同様にして液状混合物を調製し、これを着色剤含有樹脂溶液IIIとした。この着色剤含有樹脂溶液IIIにおける顔料の分散状況を実施例1と同様にして評価した。結果を表2に示す。さらに着色剤含有樹脂溶液Iに代えて上記着色剤含有樹脂溶液IIIを用い、さらに溶媒除去処理における加熱保持温度を40℃から60℃と変更する以外は実施例1と同様にして、体積平均粒径11μmの着色微粒子を得、これを着色微粒子IIIとした。得られた着色微粒子IIIをトナーとして用いて、実施例1と同様に画像濃度評価を行なった。結果を表2に示す。

【0034】実施例4

使用するグラフト樹脂を、その主鎖と枝鎖とのモル比（ポリエステル/ポリ（スチレン-アクリル））が80/20のもの（軟化点88℃、Tg 60℃、Mn=5100、Mw/Mn=5.2）に変更する以外は、実施例1と同様にして液状混合物を調製し、これを着色剤含有樹脂溶液IVとした。この着色剤含有樹脂溶液IVにおける顔料の分散状況を実施例1と同様にして評価した。結果を表2に示す。さらに着色剤含有樹脂溶液Iに代えて上記着色剤含有樹脂溶液IVを用いる以外は実施例1と同

様にして、体積平均粒径11μmの着色微粒子を得、これを着色微粒子IVとした。得られた着色微粒子IVをトナーとして用いて、実施例1と同様に画像濃度評価を行なった。結果を表2に示す。

【0035】実施例5

フタロシアニン顔料をカーボンブラック（三菱化成社製、MA#8）8重量部に変更する以外は、実施例2と同様にして液状混合物を調製し、これを着色剤含有樹脂溶液Vとした。この着色剤含有樹脂溶液Vにおける顔料の分散状況を実施例1と同様にして評価した。結果を表2に示す。さらに着色剤含有樹脂溶液IIに代えて上記着色剤含有樹脂溶液Vを用いる以外は実施例1と同様にして、体積平均粒径11μmの着色微粒子を得、これを着色微粒子Vとした。得られた着色微粒子Vをトナーとして用いて、実施例1と同様に画像濃度評価を行なった。結果を表2に示す。

【0036】実施例6

使用するグラフト樹脂の種類を、ポリブタジエンスチレン-アクリロニトリル樹脂（グラフト樹脂）（ポリブタジエン主鎖にポリ（スチレン-アクリロニトリル）鎖をグラフトさせたもの、ポリブタジエン/ポリ（スチレン-アクリロニトリル）=90/10（モル比）、軟化点124℃、Tg 70℃、Mn=11000、Mw/Mn=15.4）に変更する以外は実施例1と同様にして液状混合物を調製し、これを着色剤含有樹脂溶液VIとした。この着色剤含有樹脂溶液VIにおける顔料の分散状況を実施例1と同様にして評価した。結果を表2に示す。さらに着色剤含有樹脂溶液Iに代えて上記着色剤含有樹脂溶液VIを用いる以外は実施例1と同様にして、体積平均粒径11μmの着色微粒子を得、これを着色微粒子VIとした。得られた着色微粒子VIをトナーとして用いて、実施例1と同様に画像濃度評価を行なった。結果を表2に示す。

【0037】比較例1

グラフト樹脂を使用せず、ポリエステル樹脂の使用量を100重量部とする以外は実施例1と同様にして液状混合物を調製し、これを着色剤含有樹脂溶液VIIとした。この着色剤含有樹脂溶液VIIにおける顔料の分散状況を実施例1と同様にして評価した。結果を表2に示す。さらに着色剤含有樹脂溶液Iに代えて上記着色剤含有樹脂溶液VIIを用いる以外は実施例1と同様にして、体積平均粒径11μmの着色微粒子を得、これを着色微粒子VIIとした。得られた着色微粒子VIIをトナーとして用いて、実施例1と同様に画像濃度評価を行なった。結果を表2に示す。

【0038】比較例2

溶媒としての塩化メチレンに代えてトルエンを用いる以外は比較例1と同様にして液状混合物を調製し、これを着色剤含有樹脂溶液VIIIとした。この着色剤含有樹脂溶液VIIIにおける顔料の分散状況を実施例1と同様にして

評価した。結果を表2に示す。さらに着色剤含有樹脂溶液Iに代えて上記着色剤含有樹脂溶液IIIを用い、さらに溶媒除去処理における加熱保持温度を40℃から60℃と変更する以外は実施例1と同様にして、体積平均粒径11μmの着色微粒子を得、これを着色微粒子VIIIとした。得られた着色微粒子VIIIをトナーとして用いて、実施例1と同様に画像濃度評価を行なった。結果を表2に示す。

【0039】評価方法

1) 顔料の分散状況の評価

超音波分散後の着色剤含有樹脂溶液における顔料の分散状況は次の4段階の基準により評価された。

◎：顔料の凝集が見られない

○：若干顔料の凝集が見られる

△：かなりの量の顔料の凝集が見られる

×：ほとんど分散していない

2) 画像濃度の評価

まず実施例1～6および比較例1～2でそれぞれ得られた着色樹脂微粒子を、該着色樹脂微粒子に適当な帯電量を与えるキャリアと混合し、市販の複写機（ミノルタカメラ（株）製、EP410Z）を用いて静電荷像現像を行ない、普通紙に転写、定着させた。定着画像中、付着量が0.6μm/cm²の画像を選び、サクラ濃度計を用いて画像濃度を測定した。なお実施例5のものについてはアンバーフィルタ、それ以外のものについては赤フィルタを用いた。

【0040】

【表2】

| | 顔料分散性 | 画像濃度 |
|------|-------|------|
| 実施例1 | ◎ | 1.4 |
| 実施例2 | ◎ | 1.6 |
| 実施例3 | ◎ | 1.4 |
| 実施例4 | ◎ | 1.6 |
| 実施例5 | ◎ | 1.4 |
| 実施例6 | ◎ | 1.4 |
| 比較例1 | △ | 1.1 |
| 比較例2 | × | 0.9 |

【0041】表2に示す結果から明らかなように、本発明に係わる実施例1～6のものは、着色剤含有樹脂溶液中における顔料分散が良好であり、得られた着色樹脂微粒子における顔料分散も良好なものであると考えられ、定着画像における画像濃度が高くなっている。これに対し、比較例1～2のものは、顔料の分散が悪いため、定着画像における画像濃度が低くなっている。

【0042】

【発明の効果】以上述べたように本発明は、乳化分散法によって製造されるトナーにおいて、結着樹脂として少なくともその一部にグラフト樹脂を用いたことを特徴とする静電荷像現像用トナーであるから、トナー微粒子における着色剤（顔料）の分散性が良好であり、静電荷像を現像した際における定着画像の画像濃度は高くかつ十分なものとなり、またトナーの帯電特性も優れたものとなる。

THIS PAGE BLANK (USPTO)